

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-260400

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-061086

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 12.03.1998

(72)Inventor : TAKAMI NORIO  
OSAKI TAKAHISA

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery with a high heat stability, a high capacity, a long service life, and a high voltage by providing a positive electrode a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte consisting of ordinary temperature type molten salt, containing a specific quantity of chain carbonate and/or cyclic carbonate.

SOLUTION: Inside a bottomed cylindrical positive electrode container 1, a positive electrode carrying a positive pellet 3 by a metal positive electrode collector 2 is housed. A separator 4 made of a porous sheet is arranged on the positive electrode pellet 3 and is impregnated with a nonaqueous electrolyte. A negative electrode pellet 5 is arranged on the separator 4, and a bottomed cylindrical negative electrode sealing plate 6 is caulked and fixed to the positive electrode container 1 via a ring-shape insulating gasket 7. A nonaqueous electrolyte, consisting of ordinary temperature type molten salt containing 0.1-30 vol.% of cyclic carbonate and/or chain carbonate is used. In addition, a compound containing at least one kind of element selected from among B, P, and S and generating an organic cation is mixed in the nonaqueous electrolyte.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of 2004-09516  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 06.05.2004  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

11-260400

[0023] The molten salt with the above-mentioned composition is a non-combustible ionic melt and in liquid-phase at a normal temperature. The electrolyte of the molten salt is very stable and not burned even under high temperature environments and emits little gas. Therefore, a non-aqueous electrolytic secondary battery with improved safety and excellent in thermal stability and inner pressure properties even under high temperature storage can be provided.

[0024] As the above-mentioned cyclic carbonate, at least one compound selected from ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), and trifluoropropylene carbonate (TFPC) can be used.

[0025] As the above-mentioned chain carbonate, at least one compound selected from dimethyl carbonate (DMC), methyl ethyl carbonate (MEC), and diethyl carbonate (DEC) can be used.

[0026] The above-mentioned normal temperature molten salt includes at least one of the above-mentioned cyclic carbonate and chain carbonate.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-260400

(43)公開日 平成11年(1999)9月24日

(51)IntCl.<sup>6</sup>

識別記号

F 1

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-61086

(22)出願日 平成10年(1998)3月12日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

(72)発明者 大崎 隆久

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

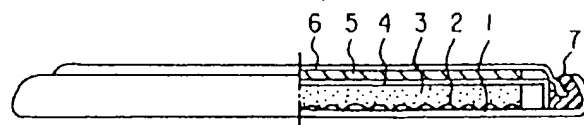
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 熱安定性が高く、かつ長寿命な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極と、負極と、環状カーボネート及び／または鎖状カーボネートを0.1～30体積%含有する常温型溶融塩からなる非水電解質とを具備したことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、環状カーボネート及び／または鎖状カーボネートを0.1～30体積%含有する常温型熔融塩からなる非水電解質とを具備したことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 正極と、負極と、炭酸イオンを含有する常温型熔融塩からなる非水電解質とを具備したことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関して、特に常温型熔融塩からなる非水電解質を改良した非水電解質二次電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】近年、負極活物質としてリチウム、ナトリウム、アルミニウムなどの軽金属を用いた非水電解液電池は高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン ( $MnO_2$ )、フッ化炭素

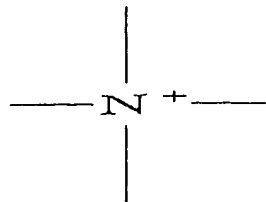
[( $CF_2$ ) $_n$ ]、塩化チオニル ( $SOCl_2$ ) 等を用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。

【0003】さらに、近年、VTR、通信機器などの各種の電子機器の小型、軽量化に伴いそれらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、軽金属を負極活物質とする非水電解液二次電池の研究が活発に行われている。

【0004】かかる二次電池のうち、正極にリチウム金属酸化物を用い、負極にリチウム金属、あるいはリチウム合金、もしくはリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を用い、電解液としてリチウム塩と下記化1に示す骨格を有する有機物カチオンとを含有する常温熔融塩を用いた非水電解液二次電池は、有機溶媒のような可燃性の物質を電解液の主成分としないために安全性に優れた二次電池として、例えば特開平4-349365号公報等に開示されている。

【0005】

【化1】



【0006】しかしながら、この非水電解液二次電池においては、充放電サイクルを繰り返すことによって電解液が負極活物質により還元分解される現象が生じるため、サイクル寿命及び容量特性が劣るという問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱安定性が

高く、かつ長寿命な非水電解質二次電池を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、環状カーボネート及び／または鎖状カーボネートを0.1～30体積%含有する常温型熔融塩からなる非水電解質とを具備したことを特徴とするものである。本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、炭酸イオンを含有する常温型熔融塩からなる非水電解質とを具備したことを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる非水電解質二次電池の一例（コイン型非水電解質二次電池）を図1を参照して説明する。有底円筒状の正極容器1内には、金属製集電体2に正極ペレット3が担持された構造の正極が収納されている。例えばポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）製の多孔質フィルムのような多孔質シートからなるセパレータ4は、前記正極ペレット3上に配置されている。非水電解質は、前記セパレータ4に含浸されている。負極ペレット5は、前記セパレータ4上に配置されている。有底円筒状の負極封口板6は、前記正極容器1にリング状の絶縁ガasket7を介してかしめ固定されている。

【0010】次に、前記正極、前記負極ペレット5及び前記非水電解質について詳しく説明する。

## 1) 正極

（正極ペレット）この正極ペレットは、例えば、正極活物質、導電剤およびバインダーを混練し、得られた合剤をペレット状に成形することにより作製される。

【0011】前記正極活物質としては、例えば、リチウムコバルト酸化物 ( $Li_xCoO_2$ )、リチウム鉄酸化物 ( $Li_xFeO_2$ )、リチウムニッケル酸化物 ( $Li_xNiO_2$ )、リチウムニッケルコバルト酸化物 ( $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ ;  $0 < y < 1$ )、リチウムマンガン酸化物 ( $Li_xMn_2O_4$ ) 等のリチウム金属酸化物、マンガン酸化物 ( $MnO_2$ )、五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ )、クロム酸化物 ( $Cr_2O_3$ ,  $CrO_2$ )、三酸化モリブデン ( $MoO_3$ )、二酸化チタン ( $TiO_2$ ) 等の金属酸化物を用いることができる。これら金属酸化物を用いることによって、高電圧で、高容量の非水電解質二次電池が得られる。特に、より電圧を高める観点から、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xFeO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$  ( $0 < y < 1$ )、 $LiMn_2O_4$  を用いることが望ましい。また、上記化合物において、xの範囲は、充放電反応の可逆性を高める観点から、 $0 \leq x \leq 2$ 、好ましくは  $0 < x < 1$ 、1とすると良い。

【0012】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができ

る。前記バインダーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。

【0013】(正極集電体) 前記正極集電体としては、例えばアルミニウム、ステンレス、ニッケル、タングステン、又はモリブデンからなる金属箔、金属網等を用いることができる。

【0014】2) 負極ペレット

この負極ペレットは、例えば、負極活物質およびバインダーを混練し、得られた合剤をペレット状に成形することにより作製される。

【0015】前記負極活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金 (例えば、 $Li_4Ti_5O_{12}$  など)、金属酸化物 (例えば、アモルファススズ酸化物、 $WO_2$ 、 $MoO_2$  など)、 $TiS_2$ 、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物等を挙げることができる。中でも、炭素質物が好ましい。この炭素質物を含む負極は、負極の充放電効率を向上することができると共に、充放電に伴う負極抵抗を小さくすることができるため、非水電解質二次電池のサイクル寿命及び出力特性を大幅に向上することができる。

【0016】前記炭素質物としては、例えば、黒鉛、等方性黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素などを挙げることができる。中でも、メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維や、球状炭素を含む負極は、充電効率が高いためにサイクル寿命を向上することができ、好適である。さらに、メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維や、球状炭素の黒鉛結晶の配向は、放射状であることが好ましい。メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維や、球状炭素は、例えば、石油ピッチ、コールタール、樹脂などの原料を 550℃～2000℃で熱処理することにより炭素化するか、あるいは 2000℃以上の熱処理で黒鉛化することによって作製することができる。

【0017】前記炭素質物は、X線回折ピークから得られる黒鉛結晶の (002) 面の面間隔  $d_{002}$  が 0.3354 nm～0.40 nm の範囲にあることが好ましい。前記炭素質物は、BET 法による比表面積が 0.5 m<sup>2</sup>/g 以上であることが好ましい。前記比表面積のより好ましい範囲は、1 m<sup>2</sup>/g 以上である。

【0018】前記バインダーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を用いることができる。

【0019】3) 非水電解質

この非水電解質としては、以下に説明する 2 種類の常温

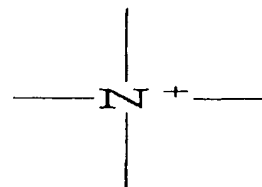
型熔融塩 (room temperature molten salt) を用いることができる。

【0020】(第 1 の常温型熔融塩) この常温型熔融塩は、環状カーボネート及び/または鎖状カーボネートを 0.1～30 体積%含有する。

【0021】前記常温型熔融塩は、例えば、0.1～30 体積%の環状カーボネート及び/または鎖状カーボネートと、ホウ素 (B)、リン (P) 及び硫黄 (S) から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を含有したリチウム塩と、下記化 2 で表される骨格を有する有機物カチオンを生じる化合物とを混合して得ることができる。

【0022】

【化 2】



【0023】前記組成の熔融塩は、常温において液状で、かつ不燃性のイオン性融体である。前記熔融塩からなる電解質は、高温環境下においても非常に安定で燃焼せず、かつガスの発生量が少ない。このため、安全性が向上され、高温貯蔵下における熱安定性及び内圧特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【0024】前記環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、トリフルオロプロピレンカーボネート (TFPC) 等から選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。

【0025】前記鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC) 等から選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。

【0026】前記常温型熔融塩は、前記環状カーボネート及び前記鎖状カーボネートのうち少なくともいずれか一方のカーボネートを含む。このカーボネートが初充電時に還元分解されて炭酸イオン ( $CO_3^{2-}$ ) を生成し、この  $CO_3^{2-}$  が Li 等と反応して負極表面に保護膜を形成するものと推測される。前記カーボネートの含有量を前記範囲に規定することによって、初充電時、負極表面に前記保護皮膜を適度に形成することができるため、負極による非水電解質の還元分解を抑制することができ、充放電効率を向上することができ、サイクル寿命を大幅に向上することができる。また、同時に非水電解質の粘度及び凝固点を低くすることができるため、大電流特性及び低温特性を改善することができる。前記カーボネート含有量を 0.1 体積%未満にすると、保護膜形成の効果が小さいため、サイクル寿命の向上を図ることが困難になる。一方、前記カーボネート含有量が 30 体

積%を越えると、非水電解質の引火点及び熱安定性の低下が顕著になる。前記カーボネート含有量のより好ましい範囲は、1~5体積%である。また、環状カーボネートの方が好ましい。

【0027】前記リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  及び  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。前記リチウム塩は、前記熔融塩においてリチウムイオンとフッ化物アニオン ( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、あるいはトリストリフルオロメタンスルフォニルメチドイオン ( $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ ) の形で存在する。前記熔融塩中に存在するフッ化物アニオンは、1種類であっても、2種類以上であっても良い。特に、前記熔融塩に含まれるフッ化物アニオンは、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$  であると良い。このフッ化物アニオン ( $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ ) を含む熔融塩を備えた電解質は、熱安定性が高く、分解し難く、さらにアルミニウムや、ステンレス、もしくはニッケルからなる集電体との腐食反応が起こりやすい。

【0028】前述した化2に示す骨格を有する有機物カチオンとしては、ジアルキルイミダゾリウムイオン ( $\text{DI}^+$ ) や、トリアルキルイミダゾリウムイオン ( $\text{TI}^+$ ) 等のイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン ( $\text{TA}^+$ )、アルキルピリジニウムイオン ( $\text{AP}^+$ ) 等を挙げることができる。前記有機物カチオンとしては、前述した種類のカチオンから選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。

【0029】特に、前記ジアルキルイミダゾリウムイオンの中でも、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン ( $\text{MEI}^+$ ) が好ましい。前記トリアルキルイミダゾリウムイオンの場合には、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン ( $\text{DMP}^+$ ) が好ましい。また、前記テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、ジメチルエチルメトキシアンモニウムイオン ( $\text{DEMA}^+$ ) が望ましい。さらに、前記アルキルピリジニウムイオンとしては、1-ブチルピリジニウムイオン ( $\text{BP}^+$ ) が好ましい。

【0030】前述した化2に示す骨格を有する有機物カチオンを生じる化合物としては、たとえば、四フッ化ホウ酸ジアルキルイミダゾリウム ( $\text{DI} \cdot \text{BF}_4$ )、ジアルキルイミダゾリウムトリストリフルオロメタンスルフォニルメチド ( $\text{DI} \cdot \text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ )、六フッ化リン酸ジアルキルイミダゾリウム ( $\text{DI} \cdot \text{PF}_6$ )、トリアルキルイミダゾリウムトリストリフルオロメタンスルフォニルメチド ( $\text{TI} \cdot \text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ) 等の前記有機物カチオンを有する有機塩を挙げることができる。中でも、 $\text{DI} \cdot \text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  及び  $\text{TI} \cdot \text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  は、イオン伝導性、化学安定性及び電気化学安定性に優れているため、好ましい。特に、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムトリストリフル

オロメタンスルフォニルメチド ( $\text{MEI} \cdot \text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ) や、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムトリストリフルオロメタンスルフォニルメチド ( $\text{DMP} \cdot \text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ) を用いることが実用上優れている。

【0031】前記熔融塩は、前記フッ化物アニオンとして  $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$  を、前記有機物カチオンとして 1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン ( $\text{MEI}^+$ ) を含む組成を有することが好ましい。このような組成の熔融塩を含む電解質は、イオン伝導性、電気化学安定性 (分解電圧 4.5 V ~ 5 V) 及び化学安定性を大幅に向上することができるため、高出力及び高電圧を有する二次電池を実現することができる。

【0032】前記熔融塩中のリチウムイオンの含有量は、0.1 mol/kg ~ 1.5 mol/kg の範囲にすることが望ましい。前記リチウムイオンの含有量を 0.1 mol/kg 未満にすると、過電圧が大きくなって充放電効率が低下する恐れがある。一方、前記リチウムイオンの含有量が 1.5 mol/kg を越えると、前記熔融塩の融点が増加する恐れがあると共に、前記熔融塩の経時安定性が得られなくなる恐れがある。前記リチウムイオンの含有量のより好ましい範囲は、0.25 mol/kg ~ 1.0 mol/kg である。

【0033】(第2の常温型熔融塩) この常温型熔融塩は、炭酸イオンを含有する。前記常温型熔融塩は、例えば、ホウ素 (B)、リン (P) 及び硫黄 (S) から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有したリチウム塩と、前述した化2で表される骨格を有する有機物カチオンを生じる化合物とを混合し、これに炭酸ガスを数気圧に加圧して飽和させるか、あるいは炭酸リチウムを溶解させることにより得ることができる。

【0034】前記リチウム塩及び前記有機物カチオンを生じる化合物としては、前述した第1の常温型熔融塩で説明したのと同様なものを用いることができる。また、この第2の常温型熔融塩は、前記第1の常温型熔融塩に炭酸ガスを数気圧に加圧して飽和させるか、あるいは炭酸リチウムを溶解させて構成しても良い。

【0035】前述した図1においては、前記第1の常温型熔融塩か、あるいは前記第2の常温型熔融塩からなる非水電解質を前記セパレータ4に含浸させる例を説明したが、前記第1の常温型熔融塩か、あるいは前記第2の常温型熔融塩にポリエチレンオキシド (PEO)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリエーテルまたはポリビニリデンフロライド (PVdF) などの高分子を複合化させて得られたゲル状の固体電解質を前記セパレータ4に含浸させても良い。また、このゲル状の固体電解質を用いる場合、前記セパレータ4に含浸させず、前記ゲル状の固体電解質をシート化し、これを前記正極ペレット3及び前記負極ペレット5の間に介在させても良い。熔融塩を複合化した高分子固体電解質は、従来の高分子

固体電解質に比べてイオン伝導性を大幅に向上することができる。より好ましい固体電解質は、リチウムイオンと、フッ化物アニオンとしてトリストリフルオロメタンスルフォニルメチドイオン $C(CF_3SO_2)_3^-$ か、あるいは $BF_4^-$ と、 $MEI^+$ とからなる熔融塩に、高分子としてPANか、あるいはPVdFを10~50重量%添加して得られるゲル状の固体電解質である。

【0036】以上詳述したように本発明に係る非水電解質二次電池は、環状カーボネート及び/または鎖状カーボネートを0.1~30体積%含有する第1の常温型熔融塩からなる非水電解質を具備する。このような非水電解質は、熱安定性を向上することができる。また、前記非水電解質は、例えば、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵・放出する金属酸化物や炭素質物のような材料を活物質として含む負極表面に初充放電時、保護膜を形成することができるため、前記負極によって非水電解質が還元分解されるのを抑制することができ、前記負極の充放電効率を向上することができる。その結果、高温環境下においても優れた性能が得られ、かつ長寿命な非水電解質二次電池を実現することができる。

【0037】また、本発明に係る別の非水電解質二次電池は、炭酸イオンを含有する第2の常温型熔融塩からなる非水電解質を具備する。このような非水電解質は、熱安定性を向上することができる。また、例えばリチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵・放出する金属酸化物や炭素質物のような材料を活物質として含む負極表面に、初充放電時、前記非水電解質に含まれる炭酸イオンを用いて保護膜を形成することができるため、前記負極によって非水電解質が還元分解されるのを抑制することができ、前記負極の充放電効率を向上することができる。その結果、高温環境下においても優れた性能が得られ、かつ長寿命な非水電解質二次電池を実現することができる。

【0038】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

(例1) まず、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物( $LiCoO_2$ )を用い、これに導電剤として正極全体に対し8重量%の割合となるように黒鉛粉末、バインダーとして正極全体に対し5重量%の割合となるようにポリフッ化ビニリデン(PVdF)をそれぞれ配合し、得られた合剤を圧縮成形することにより正極ペレットを作製した。

【0039】また、負極活物質として3000℃で熱処理した黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維粉末を用い、これにバインダーとして負極全体に対し6重量%の割合となるようにポリフッ化ビニリデン(PVdF)を配合し、得られた合剤を圧縮成形することにより負極ペレットを作製した。

【0040】一方、1-メチル-3-エチルイミダゾリ

ウムテトラフルオロホウ酸塩( $MEI \cdot BF_4$ )に、熔融塩中のリチウムイオン含有量が $0.5 \text{ mol/kg}$ になるように $LiBF_4$ を添加し、さらにエチレンカーボネート(EC)を1体積%添加することにより、常温型熔融塩を調製した。

【0041】この常温熔融塩をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータ、前記正極ペレット、前記負極ペレット及び正極集電体としてのアルミニウム製ホイルを用いて前述した図1に示す構造を有し、直径が20mmで、高さが3.2mmのコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0042】(例2)  $MEI \cdot C(CF_3SO_2)_3$ に、熔融塩中のリチウムイオン含有量が $1 \text{ mol/kg}$ になるように $LiC(CF_3SO_2)_3$ を添加し、さらにECを1体積%添加することにより常温熔融塩を調製した。

【0043】この常温熔融塩をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータを用いること以外は、例1と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0044】(例3) ECの代わりにジメチルカーボネート(DMC)を1体積%添加すること以外は、例1と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0045】(例4) 負極活物質として $Sn_2BPO_6$ 及び黒鉛が4:1の割合で混合されたものを用いること以外は、例1と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0046】(例5) 常温熔融塩中のECの含有量を20体積%にすること以外は、例1と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0047】(例6)  $MEI \cdot C(CF_3SO_2)_3$ に、熔融塩中のリチウムイオン含有量が $0.5 \text{ mol/kg}$ になるように $LiC(CF_3SO_2)_3$ を添加し、さらにECを25体積%添加することにより常温熔融塩を調製した。

【0048】この常温熔融塩をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータを用いること以外は、例1と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0049】(例7)  $MEI \cdot BF_4$ に、熔融塩中のリチウムイオン含有量が $0.5 \text{ mol/kg}$ になるように $LiBF_4$ を混合した。得られた混合物に炭酸ガスを30℃、1.5気圧で通気し、飽和させることにより炭酸イオンを含有した常温型熔融塩を調製した。

【0050】この常温熔融塩をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータを用いること以外は、例1と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0051】(例8) エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(体積比



1:1) に  $\text{LiBF}_4$  を  $1\text{mol/l}$  溶解させて非水電解液を調製した。

【0052】この非水電解液をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータを用いること以外は、例1と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0053】(例9)  $\text{MEI} \cdot \text{BF}_4$  に、熔融塩中のリチウムイオン含有量が  $0.5\text{mol/kg}$  になるように  $\text{LiBF}_4$  を添加することにより、常温型熔融塩を調製した。

【0054】この常温熔融塩をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータを用いること以外は、例1と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0055】(例10) 常温熔融塩中のECの含有量を\*

\*50体積%にすること以外は、例1と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0056】得られた例1~10の二次電池について、 $4\text{mA/cm}^2$  の定電流密度で、 $4.2\text{V} \sim 2.5\text{V}$  の範囲にて  $60^\circ\text{C}$  で充放電サイクル試験を行い、1サイクル目の放電容量及びサイクル寿命（容量が初期容量の80%以下となったサイクル数）を測定し、その結果を下記表1に示す。なお、試験は全て充電から始めた。

【0057】また、各二次電池に前述した条件で初充放電を施し、基準容量の確認を行った。次いで、前述した条件で充電した後、 $100^\circ\text{C}$  で30日間保管した際の容量維持率（基準容量に対する）を算出し、その結果を下記表1に示す。

【0058】

【表1】

	非水電解質の組成	放電容量 (mAh)	サイクル 寿命	$100^\circ\text{C}$ 貯蔵後 容量維持率 (%)
例1	$\text{MEI} \cdot \text{BF}_4 / \text{LiBF}_4 / \text{EC}$ (1体積%)	30	600	85
例2	$\text{MEI} \cdot \text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3 / \text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3 / \text{EC}$ (1体積%)	32	800	90
例3	$\text{MEI} \cdot \text{BF}_4 / \text{LiBF}_4 / \text{DMC}$ (1体積%)	31	500	80
例4	$\text{MEI} \cdot \text{BF}_4 / \text{LiBF}_4 / \text{EC}$ (1体積%)	28	600	83
例5	$\text{MEI} \cdot \text{BF}_4 / \text{LiBF}_4 / \text{EC}$ (20体積%)	25	600	80
例6	$\text{MEI} \cdot \text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3 / \text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3 / \text{EC}$ (25体積%)	35	900	85
例7	$\text{MEI} \cdot \text{BF}_4 / \text{LiBF}_4 / \text{CO}_3^{2-}$	22	800	85
例8	非水電解液 $\text{EC} / \text{DMC} / \text{LiBF}_4$	25	400	10
例9	$\text{MEI} \cdot \text{BF}_4 / \text{LiBF}_4$	29	200	50
例10	$\text{MEI} \cdot \text{BF}_4 / \text{LiBF}_4 / \text{EC}$ (50体積%)	16	250	30

【0059】環状もしくは鎖状のカーボネートを含む常温型熔融塩か、炭酸イオンを含む常温型熔融塩を非水電解質として備えた例1~7の二次電池は、例8~10の二次電池に比べて初期容量、サイクル寿命及び高温環境下での容量維持率に優れることがわかる。

【0060】これに対し、非水電解液を備えた例8の二次電池及びカーボネート類及び炭酸ガスが無添加の常温型熔融塩を備えた例9の二次電池は、サイクル寿命及び高温環境下での容量維持率が例1~7に比べて低いことがわかる。また、50体積%の環状カーボネートを含有した常温型熔融塩を備えた例10の二次電池は、初期容量、及び高温環境下での容量維持率のいずれもが例1~7に比べて低いことがわかる。

【0061】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、熱安定性が高く、かつ高容量、長寿命で、高電圧を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる非水電解質二次電池の一例（コイン型非水電解質二次電池）を示す部分切欠側面図。

【符号の説明】

- 1…正極容器、
- 2…正極集電体、
- 3…正極ペレット、
- 4…セパレータ
- 5…負極ペレット、
- 6…負極封口板、
- 7…絶縁ガasket。

(7)

特開平 1 1 - 2 6 0 4 0 0

【図 1】

